

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-168776

(43)Date of publication of application : 04.07.1989

(51)Int.Cl.

C09J 3/14
// C08F 2/44
C08F 4/44
C08F 20/00

(21)Application number : 62-327277

(71)Applicant : KONISHI KK

(22)Date of filing : 25.12.1987

(72)Inventor : TERAYAMA EIICHI
KATO YASUO
OKITSU TOSHINAO

(54) TWO-PACK ACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title adhesive composition having excellent curability, cure rate and adhesiveness to various materials, by using as its components a liquid A containing an organic hydroperoxide and a liquid B comprising a mixture of a monomer with a solubilized ascorbic acid compound and a metallic compound.

CONSTITUTION: The title adhesive composition consists of a liquid A prepared by dissolving a polymer or elastomer in a (meth) acrylic monomer and incorporating an organic hydroperoxide (e. g., cumene hydroperoxide) into this solution, and a liquid B prepared by incorporating 0.1W15 pts.wt. solubilized ascorbic acid (derivative) (e. g., L-ascorbic acid stearate) and 0.0001W0.1 pt.wt. metallic compound (e. g., copper naphthenate) into 100 pts.wt. above-mentioned monomer. This adhesive composition is capable of curing rapidly even though it does not contain (meth)acrylic acid, a hydroxylated monomer or a polyfunctional monomer. It has toughness and low toxicity to the skin, and scarcely causes rusting. It can be applied conveniently since both liquid A and liquid B undergo little change in viscosity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-168776

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月4日

C 09 J 3/14
// C 08 F 2/44
4/44
20/00

JBQ
MCS
MFD

7038-4J
2102-4J
7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 二液主剤型アクリル系接着剤組成物

⑯ 特 願 昭62-327277

⑰ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑱ 発 明 者 寺 山 栄 一 埼玉県上尾市大字平方領々家145番地
⑱ 発 明 者 加 藤 靖 男 埼玉県浦和市大間木404番地15号
⑱ 発 明 者 沖 津 俊 直 東京都練馬区富士見台2丁目23番地5号
⑲ 出 願 人 コニシ株式会社 大阪府大阪市東区道修町2丁目6番地
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

二液主剤型アクリル系接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体にポリマー又はエラストマーを溶解し、更に有機ハイドロパーオキシドを配合したA液と、アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体にポリマー又はエラストマーを溶解し、上記単量体100重量部に対し、可溶化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体0.1～15重量部と、金属化合物0.0001～0.1重量部とを配合したB液とからなる二液主剤型アクリル系接着剤組成物。

(2) 金属化合物が金属の有機キレート化合物及び有機酸の金属塩から選ばれた少なくとも1種のものである特許請求の範囲第1項記載の二液主剤型アクリル系接着剤組成物。

(3) アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体にポリマー又はエラストマーを溶解し、更

に有機ハイドロパーオキシドを配合したA液と、アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体にポリマー又はエラストマーを溶解し、上記単量体100重量部に対し、可溶化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体0.1～15重量部と、金属化合物0.0001～0.1重量部と、サッカリン0.1～5重量部とを配合したB液とからなる二液主剤型アクリル系接着剤組成物。

(4) 金属化合物が金属の有機キレート化合物及び有機酸の金属塩から選ばれた少なくとも1種のものである特許請求の範囲第3項記載の二液主剤型アクリル系接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は優れた硬化速度を有し、しかも種々の金属、プラスチック、セラミック等の材料に優れた接着性を有する二液主剤型アクリル系接着剤組成物に関する。

〔従来の技術〕

通称SGA或いは第2世代アクリルと呼称される

アクリル系構造用接着剤は、常温での速硬化、強靱な接着特性、油面接着性、耐久性、接着しうる材料の多様性等の数々の優れた特徴の故に、車輛、電気、機械、建築等の幅広い分野で使用されている。

開発当初は、プライマータイプのアクリル系接着剤が主流であったが、充填接着性が無い為、この問題を解決した二液主剤型接着剤が最近では多く使用されるようになった。

二液主剤型アクリル系接着剤は、A、B両液の主成分がアクリレート又はメタクリレートモノマーであり、レドックス触媒系の酸化系と還元系をA、B両液にふり分けて配合して成る、基本的に両液が似かよった性状をした接着剤であり、混合塗布、分別塗布のいずれの塗布法も用途に応じて使い分ける事ができる。その組成物中には一般にポリマーやエラストマーが配合されていて、粘度調節だけでなく、強靱性や接着性を向上させる役割を果たしている。

これらの二液主剤型アクリル系接着剤としては、

アルキルモノエステルおよびチオアミド化合物を必須成分とし、A液又はB液の少なくとも一方にジエン系合成ゴムを0.5～45重量%含有してなる非嫌気性二液性接着剤組成物などが知られている。

上記接着剤組成物においては、いずれも、実用的な硬化速度、接着性等を得る為にアクリル酸やメタクリル酸等の硬化性酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシ基を含む単量体等を必要とする。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した組成物、及び上記以外のアクリル系構造用接着剤においても、一般に良好な硬化性、硬化速度、接着性等を得る為に、組成物中にアクリル酸やメタクリル酸、又はヒドロキシエチルメタクリレートのようなヒドロキシ基を有する単量体、又は反応速度の大きい二官能或多官能の単量体等を配合する事が必要である。

しかしながら、アクリル酸やメタクリル酸は皮膚に対する障害や、錆の発生の原因となる化合物であり、又、ヒドロキシ基を有する単量体は多

例えば、特開昭56-74165号公報に示されるような、A液が(1)クロロホルム化ポリエチレン、(2)メタクリル酸エステル、メタクリル酸等の単量体、(3)エポキシ樹脂、(4)過酸化物、(5)老化防止剤、B液が(1)エピクロルヒドリンゴム、(2)アミン-アルデヒド縮合物、(3)メタクリル酸エステル、メタクリル酸等の単量体、(4)エポキシ樹脂、(5)老化防止剤の配合により調製される組成物、特公昭55-21076号公報に示されるような、A液中に有機過酸化物、B液中にマンガン、ニッケル、コバルト、および銅の群から選ばれた金属の塩とポリアミン類とを配合し、A液B液の少なくとも一方に官能性モノマーを含有した接着剤ベースを含む、接触反応型接着剤組成物、又、特公昭55-1957号公報に示されるような、A液が炭素数1～3のアクリル酸アルキルモノエステル及び/又はメタクリル酸アルキルモノエステル、有機ハイドロパーオキサイドおよび重合禁止剤を必須成分とし、B液はアルキル基の炭素数が1～3のアクリル酸アルキルモノエステル及び/又はメタクリル酸ア

量に配合すると硬化した接着剤の耐水性に悪い影響を与える。二官能或多官能の単量体も多量に配合すれば、アクリル系構造用接着剤の特徴である強靱性が失われる原因となる。したがってこれら上記の化合物は配合量をできるだけ少なくするか、もしくは全く配合しない事が好ましいのであるが、そうすると十分な硬化速度や接着特性が得られないという、アクリル系接着剤にとって致命的な問題を生じる。

もし、これら上記の化合物を配合する事なく、良好な硬化速度、接着性能が得られれば、強靱な特性を失なう事なく、皮膚毒性や錆の発生の少ない、しかも耐水性の良好なアクリル系接着剤を得る事が可能となる。

又、特開昭56-74165号公報に示されるようなA、B両液に配合されているゴムの種類が異なる二液主剤型アクリル系接着剤においては、A、B両液の粘度と粘性を同じにする事が困難であり、その為、エアポンプ等で吐出する簡便な塗布装置では、両液の吐出量がその日の室温により変化す

る可能性があり、問題である。

さらにこれらのアクリル系接着剤においては接着層からはみ出た部分の表面硬化性が良い事が要求されており、組成物中にパラフィンワックス、ロウ等を配合するなどの工夫がなされてきているが、いまだ充分とは言えない。

アスコルビン酸は有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元成分として有効である事は公知である。しかしながら、アスコルビン酸は水やアルコールに対しては可溶であるが、通常の単量体に対しては、ほとんど溶解性が無く、配合しても分離沈降してしまう。2-ヒドロキシエチルメタクリレートのようなヒドロキシ基を含む単量体にはわずかに溶解するが、溶解量が少ないので十分な効果を発揮する事ができない。又、何らかの方法によって、アスコルビン酸を単量体に対して可溶化して、配合したとしても、前記したような硬化性酸、ヒドロキシ基を含む単量体、多官能単量体等の化合物を多量に配合しないと十分な硬化速度を得る事が困難である。さらにアスコル

クリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体にポリマー又はエラストマーを溶解し、更に有機ハイドロパーオキサイドを配合してなるA液と、アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体にポリマー又はエラストマーを溶解し、更にこれらの単量体に対して可溶化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体を溶解した溶液に、金属化合物を配合してなるB液とから成る二液主剤型アクリル系接着剤組成物である。ここで使用される金属化合物は、銅、バナジウムなどの金属の有機キレート化合物又は有機酸塩であり、その配合量は、B液中の全単量体100重量部に対し、金属化合物が0.0001～0.1重量部と非常に微量である。又上記B液中に、B液中の全単量体100重量部に対し、0.1～5重量部のサッカリンをさらに配合して成る組成物は、上記アクリル系接着剤の硬化速度を更に促進し、保存安定性や硬化物の空気接触面における表面硬化性を改善したアクリル系接着剤組成物である。

本発明によれば、アクリル酸やメタクリル酸、

ビン酸は非常に安定しやすく、アクリル系接着剤の還元成分として配合してもすぐにゲル化を引き起こしたり、長く効果を保持させる事ができない等の問題がある。こうした理由で、その組成物中にポリマーやエラストマーを含む二液主剤型アクリル系接着剤において実用的な触媒系として使用する事は、これまで困難であった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、こうした状況に鑑み、鋭意研究の結果、有機ハイドロパーオキサイドと、単量体に対し可溶化したアスコルビン酸又はその誘導体と、更に特定の化合物を組み合わせる事により、アクリル酸等前述の如き化合物を含まなくとも、優れた硬化性、硬化速度及び種々の材料に対する優れた接着性を有し、又もし前述の化合物を含んでいる場合には更に迅速な硬化速度が得られる、A、B両液の粘度や粘性のほとんど変らない二液主剤型アクリル系接着剤組成物を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明における接着剤組成物は、ア

スコルビン酸を有する単量体、二官能或多官能の単量体等を配合しなくとも実用に十分な硬化性、硬化速度、接着性を得る事ができ、したがって強靱な特性を失なう事なく、皮膚毒性や銅の発生の少ない、しかも耐水性良好な二液主剤型アクリル系接着剤を得る事ができる。又硬化速度を更に速めたい、特定の材料に対する接着性を更に高めたい、熱時強度を上げたい等の理由で、必要に応じてアクリル酸など上記の如き化合物を配合する事も可能である。又アクリル酸など上記の如き化合物を配合する事が問題とならない用途においては、これらの化合物を用いて、より迅速な硬化をはかる事もできる。

更に本発明の方法に従えば、接着層からはみ出した空気と接触している部分も完全に硬化する事が可能となり、実用上非常に好ましい組成物を提供する事ができる。

以下にこの発明の接着剤組成物につき、更に詳細に説明する。

この発明において使用されるアクリル系単量体

及びメタクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル化物、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、i-ブチルアクリレート、アチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートなどのアルキルアクリレート；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、アチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどのアルキルメタクリレート；

シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコール

モノメタクリレート、2-ジシクロペンタノキシエチルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアジッドサクシネート、2-メタクリロイルオキシエチルアジッドフタレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、モノメタクリロキシエチルフォスフェート、ビスメタクリロキシエチルフォスフェートなどのモノメタクリレート；

エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多価アクリレート；

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパ

モノアクリレート、2-ジシクロペンタノキシエチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアジッドサクシネート、2-アクリロイルオキシエチルアジッドフタレート、モノアクリロキシエチルフォスフェート、ビスアクリロキシエチルフォスフェート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレートなどのモノアクリレート；

シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、カルビトールメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコー

ントリメタクリレート、などの多価メタクリレート；

アクリル酸又はメタクリル酸とエポキシ化合物との反応により得られるエポキシポリアクリレート又はエポキシポリメタクリレート；

ヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートとイソシアネート化合物との反応で得られるウレタンポリアクリレート又はウレタンポリメタクリレート；

アクリル酸又はメタクリル酸とグリコール類と多塩基酸との反応で得られるポリエステルポリアクリレート、又はポリエステルポリメタクリレート；

末端にアクリル基又はメタクリル基を有する液状ゴム；

末端にメタクリル基を持ち数平均分子量7000以下のポリメチルメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのアクリル系単量体又はメタクリル系単量体は単独もしくは二種以上組み合わせ使用される。

本発明において使用されるポリマー又はエラストマーは前記のアクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体に溶解もしくは均一に分散して使用されるが、これらのポリマー又はエラストマーの具体的な例としては、ポリメチルメタクリレートホモポリマー又はメチルメタクリレートと他のモノマーとの共重合体、ポリエチルアクリレートホモポリマー又はエチルアクリレートと他のモノマーとの共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メチルメタクリレート-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン系ゴム、クロロブレン系ゴム、天然ゴム、エポクロルヒドリン系ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合ゴム、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、可溶性ナイロン、アクリルゴム、ポリウレタン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、塩素化

ポリエチレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらのポリマー又はエラストマーは組成物の粘度調節、硬化後の物性改良、接着強度の増加等の目的で用いられるもので、本発明において必須である。

これらのポリマー又はエラストマーは単独もしくは二種以上組み合わせ使用される。配合量は使用するポリマーやエラストマーの種類により多少異なるが、アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体100重量部に対し5～150重量部とするのが、上記目的を達成する上で好ましい。特に好ましいポリマー又はエラストマーとしては、強靱性や接着性を付与するものとして、アクリロニトリル-ブタジエン系ゴム、スチレン-ブタジエン系ゴムなどの合成ゴムや、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などが挙げられる。

本発明において、A液中に配合される有機ハイドロパーオキシドとしては、クメンハイドロパ

ーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、 α -ブチルハイドロパーオキシド、ピネンハイドロパーオキシド等が挙げられる。これらのハイドロパーオキシドはA液中の全単量体100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのが好ましく、1～10重量部が特に好ましい。0.1重量部未満では重合を開始させるためのフリーラジカルの十分な発生が得られにくく、又20重量部をこえる配合量では組成物の保存安定性に悪影響をもたらす危険がある。

前述したようにアスコルビン酸及びその誘導体は、メチルメタクリレートなどの単量体にほとんど溶解せず、又2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル基を有する単量体にもわずかにしか溶解しないので、そのままの状態でB液中に配合することはできない。ここで単量体に対する可溶化が必要となる。

本発明において使用される、単量体に対し可溶

化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体の具体的な例としては、L-アスコルビン酸のステアリン酸エステル、L-アスコルビン酸のパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸のプロピオン酸エステルのようなアスコルビン酸と脂肪酸とのエステル、アスコルビン酸とモノイソシアネートとの反応物、アスコルビン酸と無水マレイン酸のような有機酸無水物とのハーフエステル、及びジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドに溶解したL-アスコルビン酸やD-アスコルビン酸等が挙げられる。

これら可溶化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体の配合量は、B液中の全単量体100重量部に対して、0.1～15重量部が好ましく、特に0.5～10重量部が好適である。0.1重量部未満の配合量では、十分な硬化速度が得られず、又15重量部をこえる配合量では可溶化したアスコルビン酸又はアスコルビン酸誘導体が単量体に充分溶解しなくなったり、B液の保存安定性が悪くなったりして好ましくない。

上記の可溶化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体と組み合わせて用いられる金属化合物としては、コバルト(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、アルミニウム(Ⅲ)、バナジウム(N)、銅(Ⅱ)等の金属の有機キレート化合物、又は有機酸塩であり、特にアセチルアセトンバナジル、アセチルアセトン銅、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトンアルミニウム、ナフテン酸銅などの金属化合物が好ましいものとして挙げられる。これら金属化合物の配合量はB液中の全単量体100重量部に対し、0.0001～0.1重量部と非常に微量の配合量が好ましく、0.001～0.05重量部が特に好ましい範囲である。0.0001重量部未満では十分な硬化速度が得られず、又0.1重量部をこえる配合量では重合反応が速すぎてすぐゲル化し塗布ができない、ゲル状の硬化物しか得られず接着力が劣る、保存安定性が悪くなる、などの弊害があり好ましくない。これらの金属化合物は二種以上組み合わせて使用する事もできる。

本発明において、B液中に更にサッカリンを添

A、B両液を接合させて硬化をはかる分別塗布法である。第2にはA、B両液を使用直前にあらかじめ混合した後、被塗体表面に塗布し、貼り合わせる混合法である。

本発明による二液主剤型アクリル系接着剤組成物においては、A、B両液に配合されるポリマー又はエラストマー及び、アクリル系単量体及び／又はメタクリル系単量体の種類や配合量をほとんど同じか、もしくは全く同一にする事が可能であり、したがってA、B両液の性状、粘度、粘性等をほとんど変わらないものとして調製する事ができる。それ故、分別塗布法においても、A、B両液が接触した時の両液の相溶性が非常に良く、均一な硬化をはかる事ができる。又エアポンプなどによる機械塗布においては、分別法にしろ、混合法にしろ、A、B両液の吐出量を1:1にコントロールする事が非常に容易となる。

〔作用〕

本発明においては、B液中に前記有機ハイドロパーオキサイドと有効なレドックス系を形成する

加すると本発明における二液主剤型アクリル系接着剤の硬化速度を更に促進する事ができ、又空気と接触しているはみ出し部の表面硬化性を改良したり、B液の保存安定性を高めるなどの効果がある。本発明に使用されるサッカリンの配合量はB液中の全単量体100重量部に対し、0.1～5重量部が好ましい範囲である。0.1重量部未満の配合量では上記したサッカリンの添加効果が得られず、又5重量部をこえる配合量ではサッカリンの単量体に対する溶解性が充分でなく、析出してしまいうので好ましくない。

本発明の組成物においては、前記した成分の他に、必要に応じて、更にワックス、ロウなどの空気接触面の表面硬化性を促進する助剤、2,6-ジ-*tert*-ブチル4-メチルフェノールなどの安定剤、充填剤、着色剤、増量剤などの添加剤を配合する事もできる。

本発明の組成物の使用方法は大きく分けて二通りある。第1はA液、B液を貼り合わせる別々の被塗体表面に塗布し、両方の表面を合わせる事により、

還元成分として、メチルメタクリレートなどの単量体に対し可溶化したアスコルビン酸及び／又はアスコルビン酸誘導体と金属化合物とを組合せて含有させることによって、実用的に十分な硬化速度が得られる。

以下にこの発明の接着剤組成物について、実施例及び比較例により説明する。ここで部とあるのは特に説明の無い限り、すべて重量部を示す。

〔実施例〕

実施例1

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(宇部サイコン株式会社製、商品名ブレンデックス101)30部をメチルメタクリレート70部に溶解し、更に2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート3部、モノメタクリロキシエチルフォスフェート3部、パラフィンワックス0.5部、2,6-ジ-*tert*-ブチル4-メチルフェノール0.1部を配合し、攪拌溶解して均一な溶液とした。このベース溶液1を二液に分割し、一方の液100部に対し、クメンハイドロパーオキサイ

Dを5部配合してA液を調製した。

もう一方の液100部に対し、L-アスコルビン酸のステアリン酸エステル5部、アセチルアセトン銅0.005部を配合し均一な溶液となし、B液を調製した。

このようにして調製された接着剤のA、B両液を5gずつとって混合し、可使時間、セットタイム(固着時間)を測定した。またサンドブラスト処理した鉄板(1.6mm×25mm×100mm)同志及び脱脂処理を施した亜鉛鉄板(1.6mm×25mm×100mm)同志を1.25mm×25mmのラップ面積にて上記混合液を用いて貼り合わせ、セロテープで仮固定し、20℃、24時間養生後、引張速度2mm/分で引張剪断接着強さを測定した。

結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1のB液においてアセチルアセトン銅の代わりにアセチルアセトンバナジル0.02部を配合する他は実施例1と全く同様にして、可使時間、セットタイム、引張剪断接着強さを測定した。

ニ-ブチル4-メチルフェノール0.5部、パラフィンワックス0.5部を添加し、均一な溶液(ベース溶液II)とした。この溶液を二液に分割し、一方の液100部に対し、クメンハイドロパーオキサイドを5部配合しA液とした。もう一方の液100部に対し、L-アスコルビン酸のステアリン酸エステル5部及び第2表に示す各種金属塩を所定量添加溶解しB液とした。

このようにして調製された接着剤のA、B両液を5gずつとって混合し、その可使時間、セットタイム、及び1日後の空気接触面における表面硬化性を調べた。

結果を第2表に示す。

結果を第1表に示す。

第1表

	実施例1	実施例2
可使時間(分)	5	4
セットタイム(分)	10~15	10~15
接着強さ(kgf/cm ²) (鉄)	180	200
接着強さ(kgf/cm ²) (亜鉛鉄板)	120	180

実施例3～5および比較例1

アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン株式会社製、商品名ハイカー1072)20部をゴムロールで荒練後、細かく切断し、80部のメチルメタクリレート中で50℃6時間撹拌し溶解した。更にメタクリル酸3部、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート3部、モノメタクリロキシエチルフォスフェート3部、2,6-ジ

第2表

面 表 硬 化 性	△	△	△	×
セ ッ ト タ イ ム (分)	15	15	20	>60
可 使 時 間 (分)	8	8	10	>60
配 合 量 (部)	0.02	0.005	0.01	—
B液中の金属塩 の 種 類	アセチルアセトン バナジル	アセチルアセトン 銅	ナフチン酸銅	なし
	実施例3	4	5	比較例1

(注) △……可 X……不可

実施例6～8および比較例2～4

アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン株式会社製、商品名ハイカー1072)20部をゴムロールで乗練後、細かく切断し、80部のメチルメタクリレート中で50℃6時間攪拌溶解した。更に2,6-ジ-*t*-ブチル4-メチルフェノール0.5部、パラフィンワックス0.5部を加えて均一な溶液(ベース溶液Ⅲ)とした。このベース溶液Ⅲを二分し、一方の液100部に対し、クメンハイドロパーオキサイド5部を配合し、A液を作成した。もう一方の液100部に対し、メタクリル酸6部、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート6部、モノメタクリロキシエチルフォスフェート6部、L-アスコルビン酸のステアリン酸エステル5部を配合し、B液を作成した。このB液に更に第3表に示す金属塩を所定量配合し、A液と混合してその可使用時間、セットタイム、剥に対する引張剪断接着強さを測定した。

結果を第3表に示す。

第3表

実施例	B液中の金属化合物	配合量(部)	可使用時間(分)	セットタイム(分)	接着強さ(kgf/cm ²)
実施例6	アセチルアセトン銅	0.005	5	10	220
7	“	0.02	3	7	100
比較例2	“	0.2	0.1	>30	0
実施例8	アセチルアセトンバナジル	0.02	5	10	170
比較例3	“	0.5	1	>30	200
4	なし	—	>60	>60	120

上記の結果から、アセチルアセトン銅の配合量は、ごく微量が適切であり、多くなるとゲル化は速いがセットタイムが遅く接着強さが発現しない事がわかる。又、アセチルアセトンバナジルについても、配合量が多くなると、ゲル化は速いが、セットタイムが遅く、実用に通さない事が示される。さらに、金属化合物をB液中に配合しない場合には、ゲル化及びセットタイムが遅く、同様に実用に通さないことがわかる。

実施例9～10

実施例3～5で作成したベース溶液Ⅱ100部にクメンハイドロパーオキサイドを5部添加し、A液とし、ベース溶液Ⅱ100部にL-アスコルビン酸のステアリン酸エステル5部、アセチルアセトン銅0.005部を添加して溶解しB液とした。このA、B両液から5gずつとって混合し、可使用時間、セットタイム、はみ出し部の表面硬化性、剥に対する引張剪断接着強さを測定した。又、このB液100部に対し、更にサッカリン2部を添加して同様の試験をおこない、サッカリンの効果

について調べた。

結果を第4表に示す。

第4表

	実施例9 (サッカリンなし)	実施例10 (サッカリン配合)
可使用時間(分)	8	4
セットタイム(分)	15	10
表面硬化性	△	○
接着強さ(kgf/cm ²)	130	170

(注) ○……良 △……可

上記結果からサッカリンを配合しないものも実用可能な硬化速度や接着強さを備えているが、これにサッカリンを加える事により更に優れた硬化速度や接着強さ及び表面硬化性を示すようになる事がわかる。

実施例11～12

実施例3～5で作成したベース溶液Ⅱ100部

にクメンハイドロペーオキサイドを5部添加し、A液とし、ベース溶液Ⅱ100部にL-アスコルビン酸のステアリン酸エステル5部、アセチルアセトンパナゾル0.02部、アセチルアセトンコバルト0.02部を配合して溶解し、B液とした。このB液に更にサッカリン2部を添加した場合と、添加しない場合について、実施例9～10と同様の試験をおこなひ、サッカリンの効果を調べた。結果を第5表に示す。

第 5 表

	実施例 1 i (サッカリンなし)	実施例 1 2 (サッカリン配合)
可使時間(分)	10	5
セットタイム(分)	15	12
表面硬化性	△	○
接層強さ (kgf/cm^2)	150	200

上記の例においてもサッカリンの効果は明白で

なお比較例として、B液の還元成分としてトリメチルチオ尿素を用いた場合について同様の試験をおこなった。

結果を第6表に示す。

ある。

実施例13～15および比較例5～6

実施例1で作成したベース溶液Ⅰ100部に対し、クメンハイドロペーオキサイド5部を配合してA液を調製した。又、ベース溶液Ⅰ100部に対してサッカリン2部、アセチルアセトン銅0.005部、アセチルアセトンコバルト0.01部を添加し、均一な溶液とした。この液に更に第6表に示す可溶化した各種アスコルビン酸及びその誘導体を所定量添加してB液を調製した。

A液、B液から5gずつとり、混合して、その可使時間、セットタイムを測定した。またサンドブラスト処理した鉄板同志、及び脱脂処理した亜鉛鉄板同志を分別塗布法により接層、その引張剪断接層強さを測定した。すなわち、被層体の一方にA液、もう一方にB液をビード状に塗布して重ね合わせるようにして貼り合わせ、セロテープで仮固定し、20℃、24時間養生後、実施例1と同様に引張剪断接層強さを測定した。結果を第6表に示す。

第 6 表

		実 施 例			比 較 例	
		13	14	15	5	6
B 液 の 配 合	ベース溶液Ⅱ	100	100	100	100	100
	サッカリン	2	2	2	—	—
	アセチルアセトン銅	0.005	0.005	0.005	—	0.01
	アセチルアセトンコバルト	0.01	0.01	0.01	—	—
	L-アスコルビン酸(注1)	8	—	—	—	—
	L-アスコルビン酸のステアリン酸エステル	—	5	—	—	—
	L-アスコルビン酸とモノイソシアネートとの反応物(注2)	—	—	10	—	—
	トリメチルチオ尿素	—	—	—	5	5
性 能 試 験	可使時間(分)	2	5	5	30	30
	セットタイム(分)	3	8	10	30	30
	接着強さ(鉄)(kgf/cm^2)	240	220	200	220	220
	接着強さ(亜鉛鉄板)(kgf/cm^2)	250	200	180	140	140

(注1) L-アスコルビン酸2部をジメチルホルムアミド6部に溶解して添加した。

(注2) L-アスコルビン酸2部とモノイソシアネート2.4部とをジメチルホルムアミド5.6部中で反応させたものを添加した。

上記の結果から、実施例においてはメタクリル酸やヒドロキシ基を含む化合物を全く添加しなくても良好な硬化速度及び接着強さを得る事ができるが、一方トリメチルチオ尿素を使用した比較例においては、24時間後の接着強さは良好であるが硬化速度が遅く、実用的には不充分である事が示される。

実施例16

アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体(宇部サイコン株式会社製、商品名ブレンダックス101)28部をメチルメタクリレート36部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート36部の混合液に溶解し、更に2,6-ジ-*t*-ブチル4-メチルフェノール0.5部、パラフィンワックス(融点50~52℃)0.5部、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート1部、モノメタクリロキシエチルフォスフェート1部を配合してベース溶液Ⅳを作成した。このベース溶液Ⅳを二分し、一方の液100部に対し、クメンハイドロパーオキサイド5部、メチルメタクリレート7

部を添加してA液とし、又もう一方の液100部に対し、L-アスコルビン酸のジメチルホルムアミド溶液(25%)8部、サッカリン2部、アセチルアセトン銅0.005部、アセチルアセトンアルミニウム0.02部を溶解してB液とした。このA、B両液を5割ずつ混合し、可使時間、セットタイムを測定した。また、混合液を用いて脱脂処理したステンレス(1.6mm×25mm×100mm)同志、及び未処理のABS樹脂(3mm×25mm×100mm)同志を貼り合わせ、20℃、24時間養生後、引張剪断接着強さを測定した。結果を第7表に示す。

又、A、B両液の25℃における粘度をブルックフィールド型粘度計(BM型、ローターNo.4)により回転速度を変えて測定した。結果を第8表に示す。

第 7 表

可 使 時 間 (分)	5
セ ッ ト タイム (分)	10
接 着 強 さ (kgf/cm^2) ステンレス	280
接 着 強 さ (kgf/cm^2) ABS 樹 脂	80*

(注) *印は被着材の材破を示す

第 8 表

	粘 度 (cps)	
	A 液	B 液
6 rpm	12500	12500
12 "	11500	11500
30 "	10200	10200
60 "	9100	9200

第 7 表及び第 8 表の結果から、上記接着剤は接着性に優れ、しかも A、B 両液の粘度、粘性がと

もにほとんど同じである事が示される。

実施例 17~19 および比較例 7~8

アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン株式会社製、商品名ハイカー1072)20部をゴムロールで累練後、80部のメチルメタクリレート、40部の2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートに溶解し、更に2,6-ジ-tert-ブチル4-メチルフェノール0.1部、パラフィンワックス0.5部を加えて均一な溶液とした。このベース溶液Vを二液に分け、一方の液100部にtert-ブチルヒドロペーオキサイド5部を加えA液とした。もう一方の液100部に対し、第9表に示す化合物を所定量加え、B液を調製した。A、B両液を5gずつ混合し、可使用時間とセットタイムを測定し、また鉄同志の引張剪断接着強さを実施例13と同様に分別塗布法にて接着し測定した。結果を第9表に示す。

比較の為、B液の還元成分としてトリメチルチオ尿素を使用して同様の試験をおこなった。

結果を第9表に示す。

第 9 表

		実 施 例			比 較 例	
		17	18	19	7	8
B 液の配合	ベース溶液 V	100	100	100	100	100
	シ-アスコルビン酸のステアリン酸エステル	5	5	5	—	—
	サッカリン	—	2	2	—	—
	アセチルアセトンバナジル	—	—	0.02	—	—
	アセチルアセトン銅	0.005	0.005	—	—	0.05
	アセチルアセトンコバルト	—	0.05	0.05	—	—
	トリメチルチオ尿素	—	—	—	5	5
性能試験	可 使 時 間 (分)	2	2	2	15	15
	セ ッ ト タイム (分)	4	4	6	20	20
	接 着 強 さ (kgf/cm^2)	200	250	150	170	200

第 10 表

被着材の種類	表面処理	接着強さ (kgf/cm^2)
鉄(S-10C)	未処理	180
鉄(S-55C)	サンドブラスト	220
アルミニウム	脱脂	120
亜鉛鉄板	脱脂	180
真鍮	脱脂	120
アクリル樹脂	未処理	30
ABS樹脂	未処理	50
硬質塩化ビニル樹脂	未処理	50*
ポリエステルFRP	サンドブラスト	100*

(注1) *印は被着材の材破を示す

(注2) FRP……繊維強化プラスチック

上表の結果は、実施例が比較例にくらべ、より迅速な硬化が可能である事を示している。

実施例20

実施例14で調製したA、B両液を使用して、各種被着材に対する引張剪断接着強さの測定をおこなった。被着材の種類を変えた以外はすべて実施例1と同様の方法で試験した。結果を第10表に示す。

また更に、未処理の鉄板(S-10C)同志をA、B両液を用いてはり合わせたものについて耐水(20℃水浸漬1ヵ月)及び耐塩腐蝕(50℃、95~100%相対湿度1ヵ月)暴露試験をおこなった。結果を第11表に示す。

第 11 表

	接着強さ (kgf/cm^2)
初期強度	180
耐水	150
耐塩腐蝕	160

上表の結果は、本発明の接着剤組成物が、多種基材に対して優れた接着性を持ち、又耐久性にも非常に優れている事を示している。

〔発明の効果〕

本発明の接着剤組成物は、アクリル酸やメタクリル酸、ヒドロキシル基を含む単量体、多官能単量体等を含まなくとも迅速な硬化が可能であり、したがって強靱で皮膚毒性や錆の発生が少ない、しかも耐水性良好な接着特性を得る事ができる。又前述のアクリル酸等の化合物を含む場合には非常に迅速な硬化が可能であり、接着工程を更に短縮する事ができる。その他、広範な接着性、耐久

性、空気接触面における表面硬化性が良い、A、B両液の粘度や粘性がほとんど変わらないので塗布操作が簡便である等、従来技術では得られなかった効果があり、その産業上の利用性は極めて大きい。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦